Thermische Messungen an flüssigem Wasserstoff

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der
Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hugo Gutsche
aus Stettin

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1939

*45372

Gedruckt mit Genehmigung der Technischen Hochschule zu Breslau

Referent: Prof. Dr. R. Suhrmann

Korreferent: Prof. Dr. O. Ruff

Sonderabdruck aus der „Zeitschrift für physikalische Chemie", Abteilung A

Band 184, Seite 45—58. 1939

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig

Es wurden die spezifischen Wärmen von flüssigem Wasserstoff bei konstantem Druck zwischen 20° und 40° K bei Drucken von 10 bis 100 Atm., ferner der Wärmeeffekt bei der Entspannung komprimierten flüssigen Wasserstoffs im gleichen Druckbereich gemessen. Aus den spezifischen Wärmen wurde das Entropiediagramm für das Flüssigkeitsgebiet berechnet.

A. Apparativer Teil.

Die spezifischen Wärmen von flüssigem Wasserstoff wurden bisher bei Sättigungsdruck und Temperaturen bis etwa 25° K[1]), die spezifische Wärme bei konstantem Volumen außerdem bis zu 36° K[2]) gemessen. Die Messungen der spezifischen Wärme bei konstantem Druck wurden in dieser Arbeit bis in das überkritische Gebiet bei Drucken bis zu 100 Atm. durchgeführt. Die Kenntnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck ermöglicht die Zeichnung des T-S-Diagramms innerhalb des Meßbereiches.

Ferner wurden die bei stufenweiser Entspannung des unter Druck stehenden flüssigen Wasserstoffes eintretenden Temperaturänderungen bestimmt. Dieses Verfahren war zwecks Erzeugung tiefer Temperaturen beim flüssigen Helium zur Anwendung vorgeschlagen worden[3]). Die aus solchen Versuchen zu berechnende Größe

$$\gamma = \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln d}\right)_S$$

ist aber auch für Wasserstoff von theoretischem Interesse, besonders im Hinblick auf ein Verfahren zur Verflüssigung von Gasen unter äußerer Arbeitsleistung, das zunächst beim Helium verwirklicht[4]), später auch auf Wasserstoff übertragen wurde[5]).

---

[1]) Simon, Z. Physik **15** (1923) 312. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 158. Bartholomé und Eucken, Z. Elektrochem. **42** (1936) 547. [2]) Eucken, Ber. Berl. Akad. **22** (1914) 682. [3]) Simon, Z. Physik **81** (1933) 824. Meissner, Z. Physik **81** (1933) 832. Simon, Z. Physik **81** (1933) 838. Z. ges. Kälteind. **39** (1932) 89. [4]) Simon und Ahlberg, Z. Physik **81** (1933) 816. Simon, Cooke und Pearson, Proc. physic. Soc. **47** (1935) 678. [5]) Simon, Cooke und Pearson, Proc. physic. Soc. **47** (1935) 678.

Die Apparatur entspricht im wesentlichen derjenigen, wie sie für thermische Untersuchungen an festem und flüssigem Helium benutzt worden war[1]). Der Kälteteil (Fig. 1 und 2) besteht in der Hauptsache aus Verflüssiger, Calorimeter und Gasthermometer. Der nach dem LINDE-Verfahren arbeitende Verflüssiger geht auf eine von RUHEMANN[2]) angegebene Form zurück. Die Gegenstromspirale L mündet in den 32 cm³ fassenden Behälter A, der den verflüssigten Wasserstoff aufnimmt.

Die bei KAISCHEW[3]) verwandte Form des Calorimeters, bei der das Gasthermometer als Rohrschlange in das Calorimetergefäß hineinver-

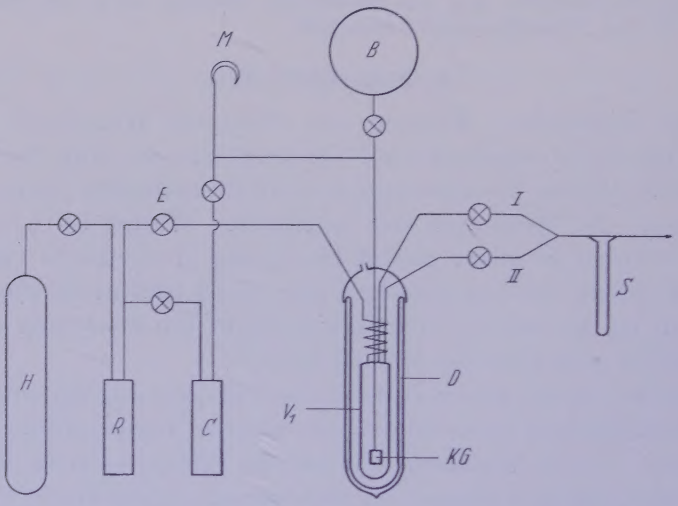

Fig. 1. Gesamtschema der Apparatur.

legt worden war, hatte sich nicht als zweckmäßig erwiesen, weil die Rohrspirale durch zu hohen Druck im Calorimeter zerquetscht werden konnte und damit als Gasthermometer unbrauchbar wurde. Das Calorimeter bestand vielmehr aus einem hohlen Kupferzylinder von 3 cm Höhe, 3 cm Durchmesser und 3 mm Wandstärke und wurde durch eine Scheidewand in zwei Räume von 6 bzw. 2 cm³ geteilt, deren kleinerer G als Gasthermometer diente, während der größere K die Versuchssubstanz, den flüssigen Wasserstoff aufnahm, also das eigentliche Calorimeter darstellte. Um das Calorimeter KG war eine

[1]) KAISCHEW, Diss. T. H. Breslau 1935. [2]) RUHEMANN, Z. Physik **65** (1930) 67. [3]) KAISCHEW, Diss. T. H. Breslau 1935.

Heizspirale aus Konstantandraht von etwa 3000 Ω herumgewickelt. Das Calorimeter ist durch den Vakuummantel V_2 gegen die Umgebung thermisch isoliert, der Verflüssiger gegen das die flüssige Luft enthaltende DEWAR-Gefäß D durch den Mantel V_1 abgetrennt.

Zur Bestimmung der im Calorimeter vorhandenen Wasserstoffmenge wird dieser durch Erwärmen der Apparatur auf Zimmertemperatur in einen Glasballon B bekannten Volumens von etwa 2 l Inhalt überführt. Der Druck in diesem Auffangballon kann an einem Quecksilbermanometer abgelesen werden.

Der Druck im Calorimeter wird an einer Skala beobachtet, die vermittelst eines auf der Achse des Manometers (BOURDON-Spirale) M befindlichen Spiegels in ein Beobachtungsfernrohr hineinprojiziert wird. Der Übertragungsmechanismus des Manometers wurde so verändert,

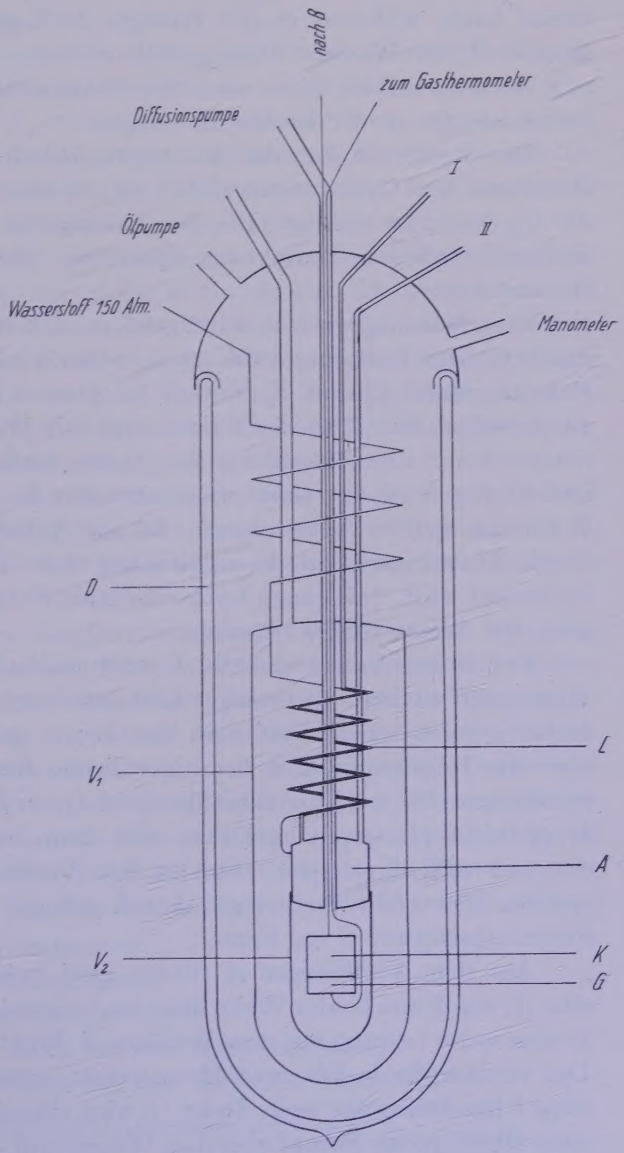

Fig. 2. Schema des Verflüssigers.

daß 3 mm auf der Skala einer Atmosphäre entsprachen. Infolge Erschütterungen und dergleichen konnte der Druck aber nur auf $^1/_3$ Atm. angegeben werden.

Das Calorimeter steht mit dem Vorratsgefäß C in Verbindung. Dieses kann, während es mit flüssiger Luft gekühlt wird, aus der Bombe H mit Wasserstoffgas gefüllt werden. Indem man dann C sich erwärmen läßt, kann man das Calorimeter auf einen höheren Druck als den in der Bombe H bringen.

Der Stromschlüssel, der den einem Akkumulator entnommenen Heizstrom dem Calorimeter zuführt, ist mit einer Stoppuhr gekoppelt, die $^1/_{10}$-Sekunden anzeigt. Die dem Calorimeter zugeführten Energiemengen werden bestimmt aus Spannung, Stärke und Dauer des Heizstromes.

Eine Messung wird so durchgeführt, daß der Apparat zunächst durch flüssige Luft eingekühlt wird, wobei die Räume innerhalb der Vakuummäntel V_1 und V_2 *He*-Gas bei etwa 1 cm Druck enthalten. In derselben Zeit wird das Calorimeter mit Wasserstoff gefüllt und entsprechend der Abkühlung des Gases fortlaufend nachgegeben. Gleichzeitig wird das Gasthermometer mit der gewünschten Menge Heliumgas gefüllt (siehe unten). Ist die Abkühlung, die schließlich durch Erniedrigung des Dampfdruckes über der flüssigen Luft beschleunigt wird, weit genug fortgeschritten, so wird mit der Verflüssigung des Wasserstoffes begonnen.

Der äußere Vakuummantel V_1 wird evakuiert, und nachdem der Wasserstoff in dem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß R über aktive Kohle geleitet wurde, läßt man den derart gereinigten Wasserstoff über das Regelventil E in den eigentlichen Kälteteil der Apparatur einströmen. Er wird zunächst durch einige in flüssiger Luft liegende Kupferrohrschlangen vorgekühlt, tritt dann in einen Gegenströmer ein und wird durch eine Düse in den Verflüssigungsraum A entspannt. Der nicht verflüssigte Anteil gelangt nach Passieren eines Strömungsmessers S ins Freie.

Aus dem Verflüssiger A führen zwei Leitungen heraus, deren eine (I) von 3 mm lichter Weite über den Gegenströmer, die andere (II) 10 mm weite Leitung mit dem Behälter A direkt in Verbindung steht. Der verdampfende Wasserstoff entweicht normalerweise durch Leitung I ins Freie; das weite Rohr II wird eingeschaltet, wenn mittels einer Ölpumpe der Dampf über dem Wasserstoff zur weiteren Temperaturerniedrigung wirkungsvoll abgepumpt werden soll. Die Verflüssi-

gung dauert je nach den Umständen 3 bis 6 Minuten, der verflüssigte Wasserstoff hält 2 Stunden vor. Der Verbrauch an Wasserstoffgas beträgt bei einer 6 bis 8 Stunden dauernden Messung etwa 2 m^3, der Bedarf an flüssiger Luft einschließlich der Kühlung des Kohleadsorptionsgefäßes 10 bis 15 l.

Ist schließlich der Calorimeterraum K vollständig gefüllt, was sich durch Konstantwerden des Druckes zu erkennen gibt, so wird der Vakuummantel V_2 evakuiert, worauf zur Messung geschritten werden kann. Nach Beendigung derselben wird der Apparat allmählich auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei man den Inhalt des Calorimeters in den Auffangballon übertreten läßt.

Die Heliumfüllung des Gasthermometers wies bei den Meßtemperaturen Drucke von 20 bis 40 cm *Hg* auf. Da diese Gasmenge bei Zimmertemperatur einen Druck von mehr als 1 Atm. ausüben würde, was wegen der Kittstellen des Thermometers nicht angängig ist, läßt man das Helium beim Erwärmen der Apparatur in einen Nebenbehälter übertreten, aus dem es bei der Einkühlung der Apparatur in der erforderlichen Menge entnommen wird.

Die Ausmessung des Calorimeterinhaltes erfolgt durch Füllung mit Wasserstoffgas bei hohen Drucken unter Zuhilfenahme der in Leiden und an der PTR.[1]) gemessenen Isothermen. Der Inhalt des Calorimeters beträgt 6·70 cm^3.

Zur Eichung des Gasthermometers (von konstantem Volumen) bestimmt man das Verhältnis des auf Zimmertemperatur befindlichen Außenvolumens zu dem wirksamen Volumen, daß die Temperatur des Calorimeters annimmt. Dieses Verhältnis wird als „Gasthermometerkonstante" A bezeichnet und durch Einstellung des Gasthermometers auf den Siedepunkt und den Tripelpunkt des Wasserstoffes ermittelt. Vor jeder Messung wird die Einstellung auf den Siedepunkt wiederholt, um bei dem verschiedenen Füllgrad des Thermometers einen Fixpunkt für die jeweilige Meßreihe zu besitzen. Bezeichnet

T_M = Meßtemperatur,
T_E = Eichtemperatur,
T_Z = Zimmertemperatur,
p_M = Gasdruck bei der Meßtemperatur,
p_E = Gasdruck bei der Eichtemperatur,
A = Gasthermometerkonstante $= \frac{\text{Außenvolumen}}{\text{wirksames Volumen}}$,

[1]) Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 2. S. 160ff.

so errechnet sich die Meßtemperatur nach:

$$T_M = \frac{p_M \cdot T_Z/A}{p_E/T_E \cdot T_Z/A + p_E - p_M}.$$

Die Temperaturbestimmungen erfolgen auf 0·01° genau. Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit der übrigen experimentellen

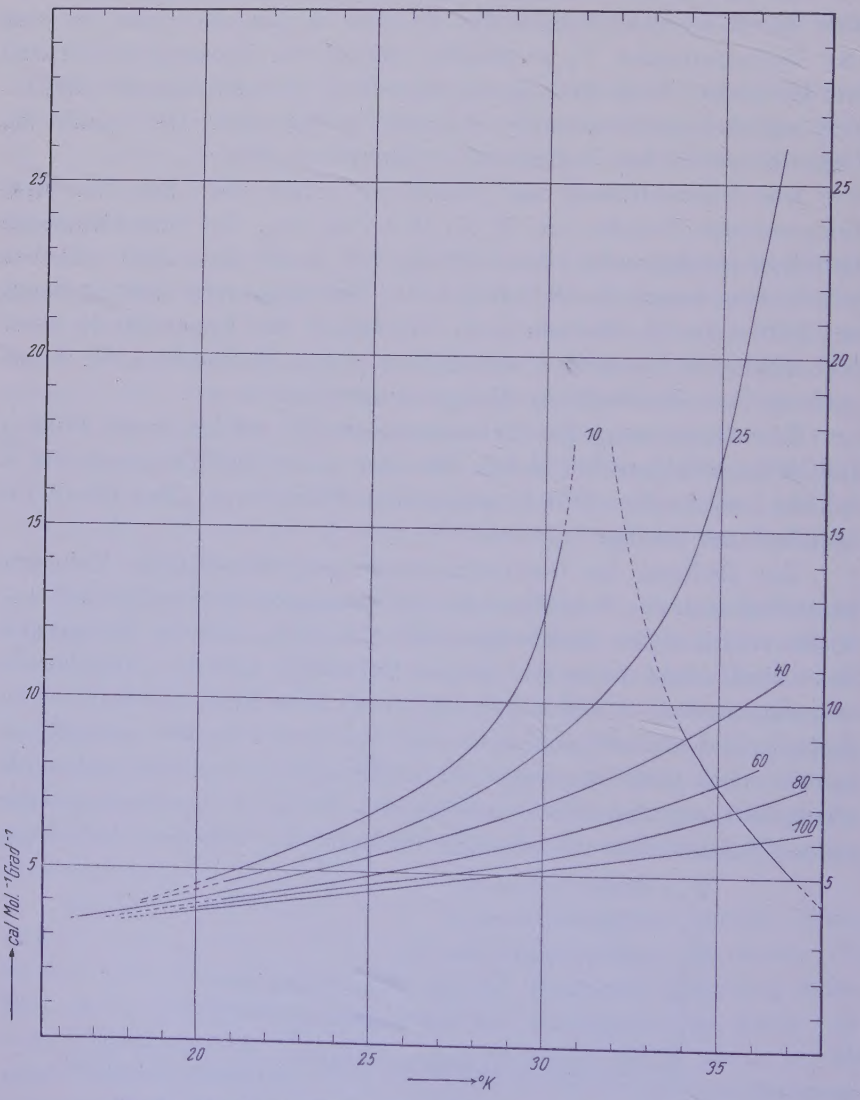

Fig. 3. Spezifische Wärme C_p des flüssigen Wasserstoffes.

Größen ergibt sich, daß die Werte der spezifischen Wärmen mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 3\,\%$ behaftet sind.

Eine Korrektur des Thermometers wegen des KNUDSEN-Effektes ist nicht nötig, da dieser bei einer lichten Weite der Thermometerkapillaren von 0·3 mm im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffes unmerklich ist.

B. Meßergebnisse.

Die Messungen der spezifischen Wärmen C_p (Fig. 3) wurden bei 10, 25, 40, 60, 80 und 100 $kg \cdot cm^{-2}$ durchgeführt. Der Druck wurde in der Weise konstant gehalten, daß während der Heizperiode eine entsprechende Menge Gas aus dem Calorimeter in den Auffangballon B hineingelassen wurde.

Die bei 10 $kg \cdot cm^{-2}$ aufgenommene Kurve (Tabelle 1), welche also unter dem kritischen Druck ($p_k = 12{\cdot}8$) liegt, schließt die Ver-

Tabelle 1. Spezifische Wärmen bei konstantem Druck.

Nr.	Mittlere Temperatur ° K	Druck kg/cm²	C_p cal/Mol·Grad
1	20·29	11	4·60
2	20·78	11	5·00
3	21·60	10	4·92
4	22·71	11	5·77
5	23·39	11	5·92
6	24·06	11	6·09
7	24·70	11	6·57
8	25·60	11	7·12
9	25·99	11	6·86
10	27·31	11	8·07
11	27·79	11	8·54
12	28·99	11	9·97
13	29·03	10	10·2
14	30·44	11	14·8
15	34·33	10	8·58
16	34·56	11	8·22
17	37·27	10	4·90
1	20·96	24	4·74
2	23·52	24	5·60
3	24·96	24	6·16
4	26·51	24	6·43
5	28·10	24	7·11
6	29·68	24	7·86
7	31·20	24	10·0
8	32·59	24	11·4
9	33·93	24	13·2
10	35·39	24	19·1
11	36·58	24	25·5

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Mittlere Temperatur ° K	Druck kg/cm²	C_p cal/Mol·Grad
1	16·49	40	3·54
2	17·60	40	3·68
3	20·52	40	4·29
4	21·02	40	4·36
5	22·20	40	4·98
6	23·68	40	5·14
7	25·21	40	5·50
8	26·80	40	5·87
9	28·39	40	6·77
10	30·03	40	6·87
11	31·70	40	7·79
12	33·19	40	8·81
13	34·74	40	9·19
14	36·45	40	10·1
1	20·98	59	4·29
2	22·16	59	4·29
3	23·62	59	4·61
4	25·09	59	4·81
5	26·70	59	5·30
6	28·26	59	5·98
7	29·97	59	5·91
8	31·56	59	6·76
9	35·75	59	7·46
1	21·06	79	4·11
2	22·44	79	4·10
3	24·06	79	4·71
4	25·95	79	4·83
5	29·96	79	5·78
6	32·31	79	5·93
7	34·75	79	6·29
8	37·09	79	7·27
1	18·97	99	3·50
2	20·26	99	3·71
3	21·13	99	3·99
4	21·36	99	4·07
5	22·38	98	4·22
6	23·95	98	4·49
7	26·19	99	4·72
8	28·08	99	5·02
9	29·88	99	5·24
10	31·60	98	5·16
11	33·27	99	6·08
12	35·21	99	6·17
13	37·47	99	6·05

dampfungswärme mit ein, da experimentell nicht erreicht werden konnte, daß eine Heizperiode unmittelbar vor dem Siedepunkt aufhört, dann die Verdampfung im Calorimeter vollständig durchgeführt wird und die nächste Heizung unmittelbar nach beendeter

Verdampfung einsetzt. Vielmehr verteilt sich der Verdampfungsvorgang zumeist auf zwei Heizperioden und gibt damit Anlaß zu scheinbar sehr hohen Werten der spezifischen Wärme.

Die nächsten Kurven bei 25 Atm. usw. liegen alle über dem kritischen Druck des Wasserstoffes, es tritt keine Verdampfung und keine Verdampfungswärme mehr auf. Trotzdem zeigen die Kurven bei 25 und 40 Atm. andeutungsweise einen ähnlichen Verlauf wie die 10-Atm.-Kurve. Sie steigen in der Nähe des kritischen Punktesstark an, durchlaufen ein Maximum, um dann wieder anf die niedrigeren Werte des überkritischen Dampfes zurückzugehen (verlängerte „Dampfdruckkurve")[1]). Dieses Verhalten war unter anderem schon bei Luft und Methan[2]) gefunden worden. Bei den vorliegenden Messungen wird dieses Maximum allerdings nicht mehr erreicht, da es mit steigendem Druck zu immer höheren Temperaturen hinausgeschoben wird.

Die spezifischen Wärmen nehmen mit wachsendem Druck ab, wie nach

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

erwartet werden muß. Wird der Ausdruck

$$T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

aus Messungen von Kamerlingh Onnes[3]) berechnet, so findet man bei $T = 20°$ K den Wert 0·61, während sich $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ aus den eigenen Messungen zu 0·68 ergibt.

Aus den spezifischen Wärmen läßt sich nach

$$S = \int C_p \cdot d \ln T$$

der Entropieunterschied berechnen, den der flüssige Wasserstoff bei bestimmter Temperatur gegenüber einer Bezugstemperatur bei demselben Druck besitzt. Als diese Bezugstemperatur wird 16° gewählt, welches etwa die untere Grenze darstellt, bei der noch Messungen der spezifischen Wärmen durchgeführt wurden.

Um zu Absolutwerten für die Entropie zu gelangen, muß der Absolutwert dieses Bezugspunktes bestimmt werden. Dies ist gemäß

$$S = -\int \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) dP$$

durchführbar durch Berechnung der Entropiezunahme, die bei der isothermen Kompression von flüssigem Wasserstoff vom Sättigungsdruck

[1]) Trautz und Ader, Physik. Z. **35** (1934) 446. [2]) Hausen, Der Thomson-Joule-Effekt. Berlin 1926. Eucken, Physik. Z. **35** (1934) 708. [3]) Kamerlingh Onnes und Crommelin, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 137a.

bis zum Meßdruck eintritt. Die Absolutentropie des Wasserstoffes unter Sättigungsdruck ist aber bekannt, wie unten gezeigt werden wird.

Allerdings wurde der Anschluß der Entropie des Wasserstoffes unter Druck an die Sättigungsentropie auf anderem Wege vorgenommen, wie noch ausgeführt werden wird. Zur Kontrolle wird jedoch die Entropieberechnung aus dem Kompressibilitätskoeffizienten für einige Temperaturen durchgeführt und mit dem später aufgestellten Entropiediagramm verglichen. Man findet so:

Tabelle 2.

T ° K	ΔS	Berechnet aus Kompressibilitäts-koeffizienten	Berechnet aus adiabatischer Entspannung
20	S (100 Atm.) — S (10 Atm.)	0·57	0·54 cal/Grad
25	S (100 Atm.) — S (10 Atm.)	0·76	0·82 cal/Grad
30	S (100 Atm.) — S (25 Atm.)	1·03	1·02 cal/Grad
35	S (100 Atm.) — S (25 Atm.)	1·78	1·92 cal/Grad

Vorteilhafter wird nämlich der Anschluß der aus den spezifischen Wärmen ermittelten Entropiekurven an die absoluten Werte der Entropie durch die ebenfalls ausgeführten Entspannungsversuche am flüssigen Wasserstoff vorgenommen. Von einem Punkte im P/T-Diagramm, meist vom Ende einer Meßreihe bei der Bestimmung der spezifischen Wärmen ausgehend, werden der Druck und damit die Temperatur schrittweise erniedrigt, bis die Dampfdruckkurve erreicht wird. Diese Entspannungskurven nehmen teils bei Temperaturen um 35°, teils um 20° K herum ihren Ausgang und können gleichermaßen zur Bestimmung der Absolutentropie benutzt werden. Den Entspannungskurven ab 20° K wird aber der Vorzug gegeben, da sich bei ihnen der Schnittpunkt der Entspannungs- mit der Sättigungskurve besser ermitteln läßt (Tabelle 4).

Die absoluten Entropiewerte von Wasserstoff unter Sättigungsdruck sind nun aber bekannt. Para-Wasserstoff am absoluten Nullpunkt habe den Entropiewert Null. Die mit $\Theta_{\text{Debye}} = 91°$ berechnete Entropie des festen Wasserstoffes beträgt am Tripelpunkt 0·50 cal/Mol·Grad, die Schmelzentropie $Q/T = \frac{28·0}{13·95} = 2·01$ cal/Mol·Grad, so daß die Entropie des flüssigen Wasserstoffes am Tripelpunkt sich auf 2·51 cal/Mol·Grad beläuft.

Es wurden nun weiter die spezifischen Wärmen des Wasserstoffes unter seinem jeweiligen Sättigungsdruck — C_s — bestimmt.

Das Calorimeter wird dabei nur zu etwa zwei Drittel gefüllt; bei vollständiger Füllung könnte der Sättigungsdruck beim Erwärmen nicht mehr eingehalten werden. Bei der Berechnung von C_s sind eine Reihe von Korrekturen anzubringen, deren wesentlichste wegen der hohen Verdampfungswärme des Wasserstoffes dessen teilweise Verdampfung ist. Der dafür aufzuwendende Betrag wird unter Zugrundelegung der bekannten Dichten[1]) sowie der ebenfalls bekannten Verdampfungswärmen[2]) des Wasserstoffes berechnet. Ferner werden die infolge der Verdampfung eintretende Verringerung der Flüssigkeitsmenge und schließlich die Erwärmung des Dampfes berücksichtigt. Für die spezifische Wärme des Wasserstoffdampfes dicht oberhalb des Sättigungsgebietes liegen kaum Messungen vor[3]). Da diese letztere Korrektur ohnehin nur wenig ins Gewicht fällt, so wird mit einem durchschnittlichen Werte der spezifischen Wärme des Dampfes von 4 cal/Mol gerechnet. Die zwischen dem Tripelpunkt und dem kritischen Punkt aufgenommene C_s-Kurve deckt sich zwischen 14° und 18° K mit der soweit bereits bekannten Kurve[4]) und steigt danach bei höheren Temperaturen verhältnismäßig stark an. Bei der Diskussion der Messungen wird bei Clusius[5]) angegeben, daß der letzte Meßpunkt bei 18·02° wahrscheinlich schon zu niedrig ausgefallen ist. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das schon zu Anfang der Meßreihe nahezu völlig gefüllte Calorimeter wegen der thermischen Ausdehnung der Flüssigkeit nunmehr ganz gefüllt ist, so daß die Messungen jetzt nach C_v hinrücken. Dieser Umstand tritt bei den eigenen Messungen nicht ein, da das Calorimeter zu Beginn nur zu zwei Drittel mit Flüssigkeit angefüllt war.

Die Entropiewerte der Sättigungslinie wurden früher von anderer Seite aus bekannten thermodynamischen Daten berechnet[6]). Die Integration der bis zu 30° K gemessenen C_s-Werte liefert Entropiewerte für Wasserstoff unter Sättigungsdruck, die mit den Werten von Keesom und Houthoff[6]) ausreichend übereinstimmen. Der steile Anstieg der Sättigungsentropie über 30° K hinaus ist nach Keesom und Houthoff[6]) ergänzt worden.

---

[1]) Kamerlingh Onnes, loc. cit. [2]) Kamerlingh Onnes, Crommelin und Matthias, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 162a. [3]) Eucken, Verh. dtsch. physik. Ges. **1916**. [4]) Clusius, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 158. Bartholomé und Eucken, Z. Elektrochem. **42** (1936) 547. [5]) Clusius, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 158. [6]) Keesom und Houthoff, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden Suppl. 65d.

Nun geht aber die Entspannung des unter Druck stehenden flüssigen Wasserstoffes doch nicht isentropisch vor sich, da das Calorimetergefäß, das bei den Meßtemperaturen noch beträchtliche Eigenkapazität besitzt, mit abgekühlt werden muß. Bei der adiabati-

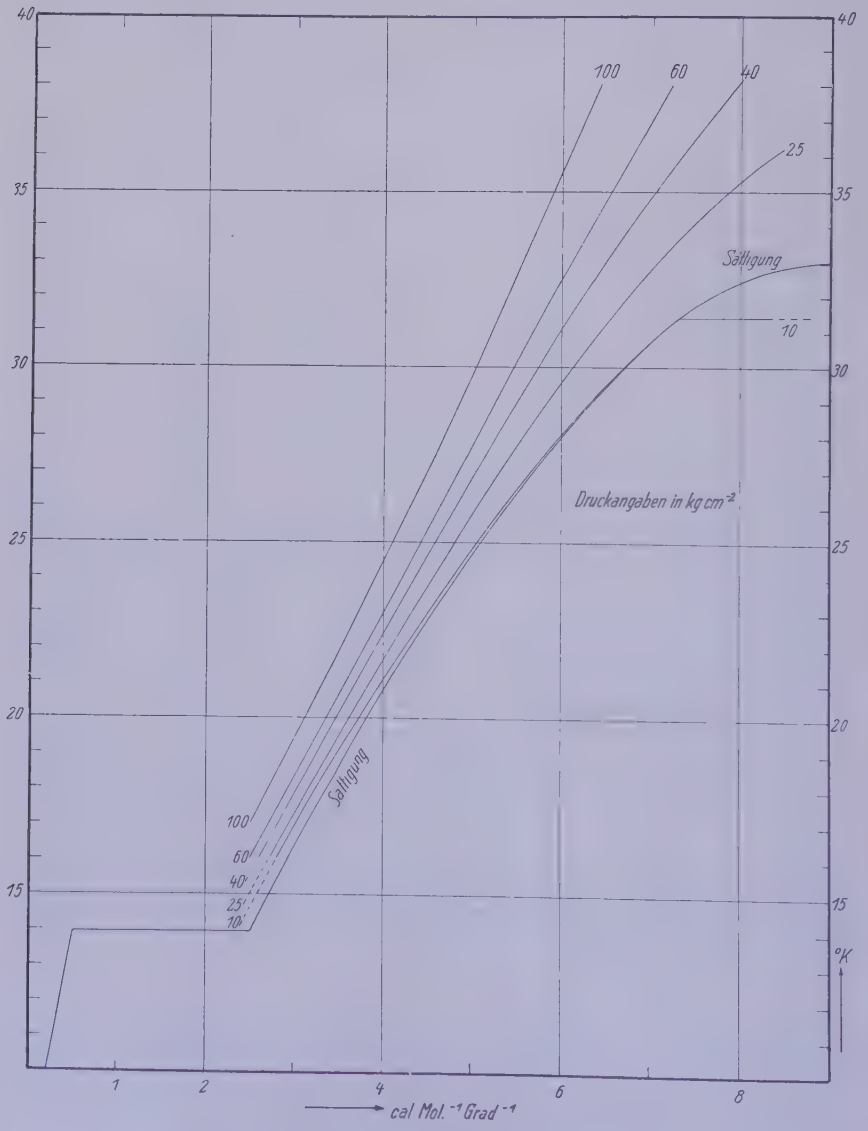

Fig. 4. Entropie des flüssigen Wasserstoffes.

schen Entspannung erhöht sich die Entropie des Wasserstoffes um

$$S = \int C_{Cu} \cdot d \ln T,$$

wenn C_{Cu} die Wärmekapazität des Calorimetergefäßes bedeutet.

Nach Berücksichtigung auch dieses Umstandes läßt sich einem Punkt auf der Entspannungskurve der Absolutwert der Entropie zuordnen. Durch diesen Punkt verläuft die Entropiekurve, wie durch Integration aus den spezifischen Wärmen gefunden. Die Entropiekurve bei 10 Atm. Druck, also von weniger als dem kritischen Druck, muß die Kurve der Sättigungsentropie notwendigerweise schneiden, um danach im heterogenen Gebiet horizontal zu verlaufen (Fig. 4).

Tabelle 3 enthält die aus der Fig. 4 entnommenen ausgeglichenen Werte der Entropie für runde Temperaturen.

Tabelle 3. Entropien des flüssigen Wasserstoffes in cal/Mol·Grad.

T ° K	10	25	40	60	100 kg/cm²
16	2·80	2·72	2·60	2·50	—
18	3·25	3·17	3·04	2·93	2·71
20	3·73	3·62	3·47	3·36	3·12
22	4·24	4·09	3·92	3·79	3·52
24	4·78	4·56	4·36	4·21	3·91
26	5·34	5·05	4·82	4·63	4·30
28	5·98	5·57	5·27	5·05	4·68
30	6·70	6·13	5·74	5·47	5·04
32	—	6·74	6·23	5·89	5·39
34	—	7·45	6·77	6·34	5·73
36	—	8·35	7·34	6·78	6·07
38	—	—	7·95	7·22	6·43

Aus den Entspannungsversuchen (Tabelle 4) werden die Werte

$$\gamma = \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln n}\right)_S$$

berechnet. Dabei bedeutet T die Temperatur des flüssigen Wasserstoffes, n die im Calorimeter enthaltene Molzahl. In Fig. 5 werden

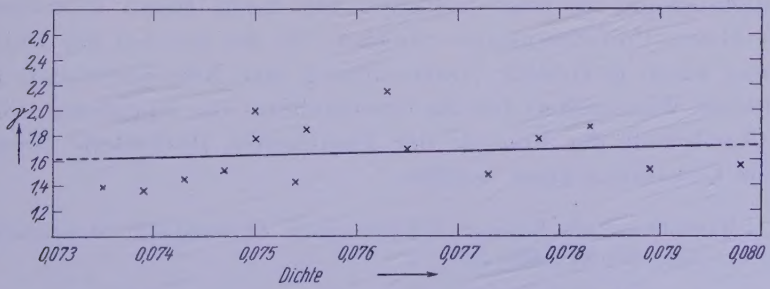

Fig. 5. γ in Abhängigkeit der Dichte bei 20° K.

die erhaltenen Werte für die bei etwa 20° K erfolgten Entspannungen in Abhängigkeit der Dichte des Wasserstoffes aufgetragen. Sie liegen zwischen 1·4 und 2·2, mit einer Häufung bei 1·7. Mit den aus Bartholomé[1]) entnommenen Zahlenwerten für C_v und α ergibt sich bei $T = 20{\cdot}3°$ K nach

$$\gamma = \frac{\alpha V}{C_v \chi}$$

$\gamma = 2{\cdot}05$. Man erhält also einen Wert, wie er für die meisten festen Körper gefunden wird.

Tabelle 4. Entspannungsversuche.

Mittlere Temperatur	ΔT	Δn	Druck in kg/cm²			Dichte	γ
			Anfang	Ende	Mittel		
20·41	0·28	0·0064	12	3	7·5	0·0739	1·37
20·33	0·49	0·0095	26	13	19·5	0·0750	2·00
20·00	0·29	0·0064	13	4	8·5	0·0743	1·46
21·07	0·40	0·0081	42	29	35·5	0·0755	1·85
20·72	0·45	0·0095	29	16	22·5	0·0747	1·52
20·34	0·38	0·0090	16	3	9·5	0·0735	1·40
20·20	0·45	0·0098	61	46	53·5	0·0783	1·87
19·87	0·40	0·0089	46	33	39·5	0·0773	1·49
19·50	0·51	0·0110	33	16	24·5	0·0763	2·15
19·13	0·38	0·0092	16	3	9·5	0·0754	1·43
22·06	0·43	0·0101	102	86	94	0·0798	1·56
21·69	0·43	0·0103	86	69	78	0·0789	1·53
21·24	0·60	0·0130	69	49	59	0·0778	1·78
20·70	0·60	0·0131	49	29	39	0·0765	1·68
20·14	0·70	0·0138	29	9	19	0·0750	1·78

Diese Arbeit wurde im Jahre 1933 im Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau auf Veranlassung von Herrn Prof. Simon — jetzt in Oxford — begonnen und nach seinem Fortgang bis 1936 weitergeführt. Wegen äußerer Gründe hat sich ihre Veröffentlichung bis jetzt verzögert. Ich danke Herrn Prof. Simon sowie Herrn Prof. Suhrmann (Breslau) für die mir bei der Durchführung zuteil gewordene Unterstützung, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung von Apparaten, sowie der Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Breslau für die Gewährung einer Beihilfe.

[1]) Bartholomé und Eucken, Z. Elektrochem. **42** (1936) 547. Bartholomé, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 387.

Lebenslauf

Ich wurde am 28. November 1906 in Stettin geboren. Nach Besuch einer Oberrealschule begann ich an der Technischen Hochschule zu Breslau das Studium der Chemie. Im Jahre 1932 legte ich die Diplom-Hauptprüfung ab. Anschließend war ich bis zum August 1936 im Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau als Assistent tätig, in welcher Zeit vorliegende Arbeit entstand.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig